

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 23 d, 5/10

G 11 b, 5/84

*DK*

DEUTSCHES



PATENTAMT

52

Deutsche Kl.:

48 c, 5/10

42 t1, 5/84

10

11

# Offenlegungsschrift 2 206 220

21

Aktenzeichen: P 22 06 220.0

22

Anmeldetag: 10. Februar 1972

43

Offenlegungstag: 23. August 1973

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Verfahren zum Herstellen von Magnetitbeschichtungen

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Horst, Johannes Martinus Arnold van der, Olean, N. Y. (V. St. A.)

Vertreter gem. § 16 PatG: Siebert, K., Dipl.-Ing.; Grättinger, G., Dipl.-Ing., Dipl.-Wirtsch.-Ing.;  
Patentanwälte, 8130 Starnberg

72

Als Erfinder benannt: Erfinder ist der Anmelder

4.) DOS 22 06 220 AT 10.2.1972  
H. Johannes, Arnold van der Olean ( NY US ) keine Priorität in US

Herstellen einer Magnetitschicht bei der sich der Magnetit bei dem Spritzvorgang  
ausbildet

DT 2 206 220

PATENTANWÄLTE  
K. SIEBERT G. GRÄTTINGER  
Dipl.-Ing. Dipl.-Ing., Dipl.-Wirtsch.-Ing.

813 Starnberg bei München  
Postfach 1650, Almldaweg 12  
Telefon (0 81 51) 27 30 (1 27 30) u. 41 15

2206220

den

Anwaltsakte 5321/1

Johannes Martinus Arnold van der Horst,  
Hill Crest Ave., R.D.1., Olean, New York 14760, U.S.A.

---

Verfahren zum Herstellen von Magnetitbeschichtungen

---

Es ist bekannt, Schichten aus Keramik und feuerfesten Stoffen durch das Flamspritzenverfahren aufzubringen. Das Spritzen von Schichten aus Aluminium, Titan, Zirkonium und dergleichen ist in der Literatur ausführlich beschrieben. Bisher jedoch wurden die für das Flamspritzen geeigneten Materialien unter dem Gesichtspunkt ihrer chemischen Stabilität bei hohen Temperaturen ausgewählt. Sauerstoff-Acetylenflammen haben im allgemeinen eine Temperatur von  $3500^{\circ}\text{C}$ , wohingegen Plasma-Flammentemperaturen in der Größenordnung von  $11\ 000^{\circ}\text{C}$  liegen.

309834/0982

Im allgemeinen wird nicht erwartet, daß die Pulverteilchen des zu verspritzenden Materials tatsächlich vollständig die Flammtemperatur erreichen. Es steht jedoch fest, daß diese Teilchen auf sehr hohe Temperaturen aufgeheizt werden. Es wurde daher für unmöglich gehalten, das Flamspritzen für irgendein Material mit einem verhältnismäßig niedrigem Zersetzungspunkt anzuwenden.

Ein derartiges Material ist  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , also Eisenferrat oder Magnetit. Bei  $1538^\circ\text{C}$  zersetzt es sich in  $\text{FeO}$  (Ferrooxyd) und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Ferrioxyd). Daß  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nicht lediglich ein Gemisch der anderen Oxyde darstellt, wird durch seine besonderen magnetischen Eigenschaften deutlich. Es ist ein hochmagnetisches Material und zwar in sehr viel höherem Maße, als Ferrooxyd oder Ferrioxyd.

Die Erfindung schlägt vor, Magnetitbeschichtungen u.a. durch Flamspritzen zu erzeugen. Die vorliegende Erfindung betrifft daher ein Verfahren zum Herstellen von Beschichtungen aus Ferroferrat, im allgemeinen als Magnetit bekannt, mit Hilfe des Flamspritzens, sei es ein Flamspritzen mit Sauerstoff-Acetylen oder mit Plasma.

Durch die Erfindung können magnetische Flächen an im übrigen nichtmagnetischen Materialien erzeugt werden. Ferner können durch die Erfindung elektronische Speichereinheiten geschaffen werden. Außerdem können mit Hilfe der Erfindung Teile von elektrischen Motoren hergestellt werden.

Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, daß es möglich ist,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , obwohl es sich bei  $1538^\circ\text{C}$  zersetzt, zurückzubilden, wenn der Heizzyklus, welcher es über  $1538^\circ\text{C}$  erwärmt und von dort wieder abkühlt, genügend schnell verläuft und wenn die Umgebung ausreichend neutral ist, im wesentlichen nicht den Oxydationsspiegel der zusammengesetzten Teiloxys zu verändern.

Solch ein kurzer Heizzyklus findet während des Flamm-spritzens statt und bei diesem Verfahren kann die Umgebung im wesentlichen neutral gehalten werden.

Im Sinne der obigen Ausführungen wurden Versuche durchgeführt, welche voll die Erwartung des Erfinders erfüllten, wie durch die weiter unten angeführten Beispiele belegt ist.

Flammgespritzte Beschichtungen aus Magnetit können für eine Mehrzahl von Fällen vorteilhaft angewendet werden. Die magnetischen Eigenschaften des Magnetits können von großem Nutzen zur Schaffung von magnetischen Oberflächen auf im übrigen nichtmagnetischen Materialien sein. Eine Vielzahl von neuartigen Geräten und Einrichtungen erfordern magnetische Flächen für ihre Wirkungsweise. Andererseits ist ein minimales Gewicht für viele derartige Anwendungsfälle eine wesentliche Voraussetzung. Flammgespritzte Beschichtungen in gesteuerter Dicke für solche Materialien, wie Aluminium, Magnesium und Titan bieten neue Gestaltungsmöglichkeiten für die Konstrukteure derartiger Geräte.

Erfindungsgemäß wird bei dem Verfahren zum Aufbringen von Magnetit auf die Oberfläche eines Trägermaterials die Oberfläche mit Magnetit oder mit Componenten in Berührung gebracht, welche beim Abkühlen bei einer Temperatur von etwa  $1538^{\circ}\text{C}$  oder mehr in Magnetit umgewandelt werden, wonach die Oberfläche gekühlt wird, so daß auf dem Trägermaterial eine Fläche gebildet wird, an die das Magnetit fest gebunden ist.

Magnetit ist 3-Eisen4-Oxyd, auch bekannt als Magnet-oxyd, schwarzes Oxyd von Eisen oder Ferroferrat. Die Formel des Magnetit ist  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  oder  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Das Compound wird für Spinele mit der Formel  $\text{Fe}^{+++}(\text{Fe}^{++}\text{Fe}^{+++})_2\text{O}_4$  gehalten. Die kristalline Form dieses magnetischen Materials zersetzt sich bei  $1538^{\circ}\text{C}$  und die amorphe Form schmilzt bei  $1538^{\circ}\text{C}$ . Beide Formen können für das Verfahren gem. der Erfindung mit Vorteil verwendet werden, wenngleich die kristalline Form vorgezogen wird. Im Hinblick darauf, daß es bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zu einer gewissen Zersetzung kommt, soll unter Plasma- oder Flammsspritzen von Magnetit auch das Spritzen derartiger Zersetzungsprodukte oder Materialien verstanden werden, welche nach ihrem Aufbringen durch das erfindungsgemäße Verfahren Magnetit bilden können, beispielsweise Gemische der geeigneten Eisenoxyde.

In einer Ausführungsform der Erfindung ist das Trägermaterial ein Metall oder eine Legierung, wie z. B. Titan, Aluminium, Eisen oder Stahl, wobei die Oberfläche mit Aussparungen versehen wird, um das Magnetit besser halten zu können und wobei das Magnetit als Spritzmaterial auf die Aussparungen gebracht wird und ein Plasma, eine Flamme oder eine Kombination von Plasma und Flamme zum Anheben der Temperatur des Magnetit oder dessen Componenten auf  $1538^{\circ}\text{C}$  oder höher benutzt wird.

Die Magnetitbeschichtungen werden auch auf Mineralien aufgebracht, wie beispielsweise Asbest, auf synthetische Materialien, wie z. B. Tungstenkarbid und auf synthetische organische Kunststoffe, wie z. B. Harnstoffformaldehyd oder Polypropylen.

In besonderen Anwendungsfällen wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Überschuß von Magnetit von der Fläche des zu beschichtenden Teiles entfernt, wodurch Flächen erhalten werden, die durch Ablagerungen von Magnetit in den Aussparungen unterbrochen sind. Selbstverständlich können mit Vorteil verschiedene Größensbereiche der Aussparungen, verschiedene Prozentsätze an durch die Aussparungen bedeckten Flächen der zu beschichtenden Materialfläche, verschiedene Schichtdicken, Temperaturen und dergleichen angewendet werden. Die Erfindung umfaßt auch magnetische Teile, die nur einige Oberflächen haben, welche Magnetit enthalten.

Beispiel 1. Ein Bereich einer Zylinderhülse aus Gußeisen mit einer Dicke von 5,1 mm (0,200") wurde zunächst mit einer Chromschicht von 0,2 mm Dicke (0,008") platiert und anschließend wurde die Chromfläche mit 20%igem HCl während 5 Minuten bei Raumtemperatur geätzt, mit heißem Wasser abgewaschen, getrocknet, in Aceton ausgewaschen, getrocknet, auf 180 bis 230°C vorgeheizt und mit Hilfe einer Sauerstoff-Acetylenflamme mit pulverigem Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) in einer Dicke von 0,127 mm (0,005") bespritzt. Die verwendete Sauerstoff-Acetylenflammpistole war vom Metco Thermo-Spray-Typ, welcher auf Seite 6 von Band 2 des "Flame Spray Handbook" (Flammspritzhandbuch) von H.S. Ingham und A. P. Shepard, veröffentlicht durch Metco Inc. Westbury, New Jersey, 1967, erläutert ist und die Betriebsbedingungen waren die darin beschriebenen.

309834/0982

Die Pistole wurde im wesentlichen mit reinem Sauerstoff und Acetylen gespeist. Die Temperatur der Flamme war annähernd  $3500^{\circ}\text{C}$  und die Magnetitteilchen waren dem lediglich für einen Bruchteil einer Sekunde ausgesetzt. Die wesentlichen Eigenschaften des Magnetits in der Beschichtung wurden mit Hilfe eines Magnet-Dickenkalibers bestimmt, welches eine offenbare Dicke des Chrom nach der Magnetitbeschichtung anzeigte, die lediglich der halben Dicke vor der Beschichtung entsprach. Die Adhäsion der Magnetitbeschichtung wurde durch das Aufpressen einer Stahlkugel geprüft, die mit 500 Upm über die beschichtete Oberfläche bewegt wurde: Dabei wurde die Magnetitbeschichtung lokal poliert, es kam jedoch nicht zu einem Abblättern der Beschichtung.

Beispiel 2. Ein Bereich einer Zylinderhülse aus Gußeisen in einer Dicke von 5,6 mm (0,220") wurde zunächst mit einer Chromschicht von 0,2 mm Dicke (0,008") plattiert. Anschließend wurde die Chromoberfläche anodisch mit 25 %igem  $\text{CrO}_3$  in Wasser bei 2 Ampere pro  $6,45 \text{ cm}^2$  (2 ampere pro square inch) 5 Minuten hindurch bei Raumtemperatur geätzt, mit heißem Wasser gewaschen, im Ofen getrocknet und in einer Plasmaflamme mit pulverigem Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) in einer Dicke von 0,127 mm (0,005") bespritzt. Die wesentlichen Eigenschaften des Magnetits wurden erhalten und die Beschichtung zeigte eine gute Adhäsion zu der Unterlage.

Das Plasma-Flammspritzen wurde mit einer Plasma-Flammspritzpistole vom Metco-Typ 2MB durchgeführt, deren Beschreibung auf Seite 14 des Bandes III des Flame Spray Handbook enthalten ist.

Die Plasma-Pistole wurde mit einer Leistung von 20 KW betrieben, wobei Nitrogen mit 10 % Hydrogen als Ionisierungsgas verwendet wurde. Das Magnetit wurde als Pulver in für die Plasma-Pistole üblicher Größe zugeführt und die Zuführrate der Magnetitteilchen betrug etwa 2,7 kg pro Stunde (six pounds per hour). Die Teilchen passierten den Plasma-Bogen und wurden auf der Spritzoberfläche nahezu augenblicklich innerhalb von 0,2 Sekunden abgelegt.

Beispiel 3. Ein Stück von gerolltem Aluminiumblech mit einer Dicke von 3,175 mm (1/8") wurde mit Hilfe einer Sauerstoff-Acetylenflamme mit Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) in einer Dicke von 0,381 mm (0,015") bespritzt. Die wesentlichen Eigenschaften des Magnetits wurden erhalten und die Adhäsion der aufgespritzten Beschichtung zu dem Trägermetall war gut. Das Aluminium war magnetisch und in zahlreichen Anwendungsfällen für magnetische Teile geeignet.

-Patentansprüche-



P a t e n t a n s p r ü c h e

---

- (1.) Verfahren zum Aufbringen von Magnetit auf die Oberfläche eines Trägermaterials dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche mit Magnetit oder dessen Componenten, die beim Abkühlen in Magnetit umgewandelt werden, bei einer Temperatur von etwa  $1538^{\circ}\text{C}$  oder mehr in Berührung gebracht wird, wonach die Oberfläche zur Schaffung einer Oberfläche auf dem Trägermaterial mit fest daran gebundenem Magnetit abgekühlt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Magnetit in fein zerteilter Form aufgebracht wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Magnetit aufgeheizt wird, bevor es mit der Fläche des Trägermaterials in Berührung gebracht wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Fläche des Trägermaterials anders als durch das fein zerteilte Magnetit aufgeheizt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß zum Aufheizen der Fläche des Trägermaterials und des Magnetits vor dem Aufbringen von dessen Teilchen auf die Oberfläche ein Plasma, eine Flamme, oder eine Kombination eines Plasmas und einer Flamme verwendet wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche des Trägermaterials vor dem Aufbringen des Magnetits mit Aussparungen versehen wird, oder beispielsweise aufgeraut wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Magnetit anfänglich in fester Form vorliegt, daß es in einem Plasma aufgeheizt wird und daß das zerstäubte geschmolzene Magnetit zusammen mit dem Plasma auf die Oberfläche des Trägermaterials, auf welcher das Magnetit aufgebracht wird, gerichtet wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Magnetit anfänglich in fester Form vorliegt, daß es in einer SauerstoffAcetylenflamme aufgeheizt wird und daß das zerstäubte geschmolzene Magnetit zusammen mit der Sauerstoff-Acetylenflamme auf die Oberfläche des Trägermaterials, auf welcher das Magnetit aufgebracht wird, gerichtet wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Magnetitteilchen solange aufgebracht werden, bis die Oberfläche des Trägermaterials mit einer Magnetitschicht in einer Stärke von 0,025 bis 1,27 mm (0,001 inch bis 0,050 inch) über die ursprüngliche Oberfläche des Trägermaterials hinaus bedeckt ist, zu welchem Zeitpunkt das Beschichten beendet und das Kühlen bewirkt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Magnetitbeschichtung derartig entfernt wird, daß die Oberfläche des Trägermaterials teilweise freiliegt und Magnetit in Vertiefungen der Oberfläche verbleibt.

11. Fläche gekennzeichnet durch eine Oberfläche eines Trägermaterials, welche Magnetit fest an sich gebunden aufweist, wobei die Verbindung dadurch erzielt ist, daß die Oberfläche bei einer Temperatur von etwa  $1538^{\circ}\text{C}$  oder mehr mit Magnetit oder mit Komponenten, welche beim Abkühlen in Magnetit umgewandelt werden, in Berührung gebracht und abgekühlt wurde.
12. Magnetisches Fertigungsteil, gekennzeichnet durch eine nichtmagnetische Unterlage oder ein Trägermaterial mit einer magnetischen Fläche, wobei die Unterlage mit geschmolzenem Magnetit in einer Dicke von 0,025 bis 1,27 mm oberhalb des Trägermaterials beschichtet ist, wobei die Magnetitbeschichtung durch Plasma-Spritzen oder Flamspritzen oder kombiniertes Plasma-Flamspritzen von Magnetitteilchen bei einer Temperatur von etwa  $1538^{\circ}\text{C}$  oder mehr auf das Trägermaterial und anschließendem Abkühlen erzeugt ist.
13. Elektronische Speichereinheit, gekennzeichnet durch eine nichtmagnetische Unterlage oder ein Trägermaterial mit einer magnetischen Fläche, wobei der Träger mit geschmolzenem Magnetit in einer Dicke von 0,025 mm bis 1,27 mm über das Trägermaterial hinaus beschichtet ist und wobei die Magnetitbeschichtung durch Plasma-spritzen, Flamspritzen oder kombiniertes Plasma-Flamspritzen von Magnetitteilchen bei einer Temperatur von etwa  $1538^{\circ}\text{C}$  oder mehr auf das Trägermaterial und anschließendes Abkühlen erzeugt ist.

9. Febr. 1972/548